

# Effect of Gas Adsorption on Friction of Exposed/Covered Graphite Atom Step Edge

Xiaoyu Tang, Jian Gong, Lei Chen

Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan  
Email: chenleikky@163.com

Received: May 15<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 29<sup>th</sup>, 2018; published: Jun. 21<sup>st</sup>, 2018

---

## Abstract

Due to its excellent lubricating properties, graphite has broad application prospects as a lubrication used in the fields of aerospace and micro-nano devices. In this paper, the effects of gas adsorption on friction force at the exposed graphite atomic step edge and the covered graphite atomic step edge were explored by an atomic force microscope contented with a home-made atmosphere control system. The results show that the friction force at the exposed graphite atomic step edge strongly depends on the gas adsorption; however, the frictional force at the covered atomic step edge is insensitive to the change of environmental atmosphere.

## Keywords

Graphite, Exposed Atomic Step, Covered Atom Step, Friction, Gas Adsorption

---

# 气体吸附对暴露/覆盖的石墨原子台阶边缘摩擦力的影响

唐笑语, 贡 健, 陈 磊

西南交通大学, 四川 成都  
Email: chenleikky@163.com

收稿日期: 2018年5月15日; 录用日期: 2018年5月29日; 发布日期: 2018年6月21日

---

## 摘 要

石墨具有优异的润滑性能, 在航空航天和微纳器件润滑领域具有广阔的应用前景。本文借助原子力显微镜外接自制的气氛控制装置, 探究了气体吸附对暴露和覆盖的石墨原子台阶边缘摩擦力的影响。研究结

果表明台阶边缘气体吸附对暴露的石墨原子台阶边缘摩擦力影响显著，而覆盖的原子台阶边缘摩擦力不受环境气氛影响。

## 关键词

石墨，暴露原子台阶，覆盖原子台阶，摩擦力，气体吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

石墨，二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )，二硫化钨( $\text{WS}_2$ )等二维材料由于层间作用力非常弱，其表面摩擦力低，具有优异的润滑性质，非常适合用于作纳米润滑材料[1] [2] [3] [4]。近年来国内外学者甚至尝试借助石墨， $\text{MoS}_2$ 等材料实现超滑[5] [6]。为了更好地降低此类纳米润滑材料的摩擦力，达到更好的润滑效果，有必要研究其在微观尺度下的摩擦性能。石墨由于具有优异的晶体取向，且结构稳定，成为了研究纳米润滑材料微观摩擦性能的理想之选。在原子尺度下石墨表面具有大量片层结构，其结构形似于台阶。研究表明石墨层间原子台阶对石墨表面摩擦力有极大的影响，这种现象也存在于其它二维材料，如  $\text{MoS}_2$ ， $\text{WS}_2$  等的润滑过程[7] [8]。然而，有关环境气氛的影响研究还很少涉及。因此，本文借助原子力显微镜外接自制气氛控制装置详细研究了氧气和氮气吸附对石墨原子台阶边缘摩擦行为的影响规律。

## 2. 实验材料及方法

### 2.1. 实验材料

实验中所使用的材料为高定向热解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)，是一种性能接近单晶石墨的高纯度石墨单质，其精度等级为 A，镶嵌度为  $0.5^\circ \pm 0.1^\circ$ 。

### 2.2. 实验仪器及方法

摩擦力测试实验在外接有自制气氛控制系统的原子力显微镜(AFM, SPI3800N, Seiko, Japan)上完成。摩擦力测试中所使用的原子力探针为氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )针尖，针尖曲率半径约为 15 nm。实验前后均对针尖进行了标定，弹性系数约为 0.1 N/m，扭转刚度约为 0.15 nN/mV。图 1 所示为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  针尖的 SEM 形貌图。

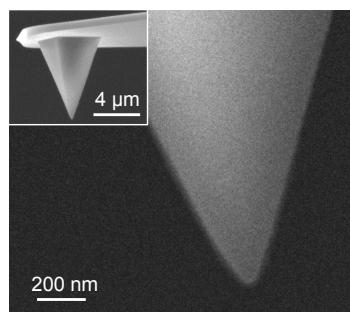


Figure 1. SEM image of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tip

图 1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  针尖的 SEM 形貌图

石墨样品预先使用 3M 胶带剥离, 解理新鲜表面, 以去除已被空气钝化的石墨层。解理后立即将石墨样品放置于原子力显微镜环境腔体中, 排除外界气氛环境对实验结果的干扰。实验时借助原子力显微镜的 FFM 模式在石墨原子台阶边缘进行摩擦力测试, 石墨层间原子台阶边缘摩擦力测试原理图如图 2 所示。本文首先进行干燥氮气下石墨原子台阶边缘的摩擦力实验, 实验过程中原子力显微镜腔体内持续通入稳定的干燥氮气。在氮气下的摩擦力测试实验完成后, 再借助自制外接气氛控制装置将原子力显微镜腔体内的气氛环境切换为干燥氧气环境进行摩擦力测试, 实验过程中同样需保持原子力显微镜腔体内的气氛环境稳定。

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1. 不同结构的单层原子台阶表征

为保证实验中所获取数据的统一性和准确性, 石墨原子台阶边缘应尽量选择与原子力探针扫描方向呈  $90^\circ$  的单层原子台阶边缘作为摩擦力测试的实验区域。原子台阶边缘三维形貌图和截面轮廓图如图 3 所示。可以看到单层原子台阶高度约为  $0.34\text{ nm}$ , 与理论高度一致[9], 且台阶边缘与探针运动方向垂直。

在大气环境下, 借助于原子力显微镜开展了石墨层间单层原子台阶边缘的摩擦力试验。其结果如图 4 所示, 图 4(a) 中红色虚线和绿色虚线处均为单层原子台阶, 图 4(b), 图 4(c) 分别表示红色虚线/绿色虚线处单层原子台阶边缘的摩擦力测试结果。从摩擦力结果可以看出, 虽然图(a)中两处位置均为单层原子

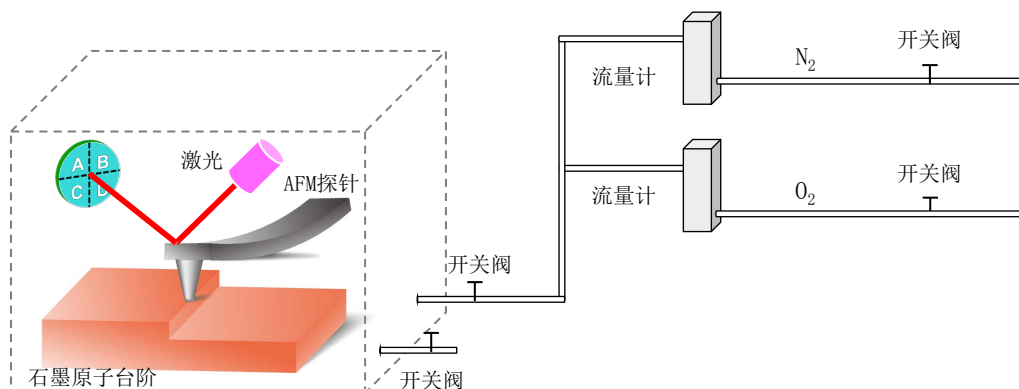


Figure 2. Schematic diagram of friction testing method at the graphite atomic step edge  
图 2. 石墨原子台阶边缘摩擦力测试示意图

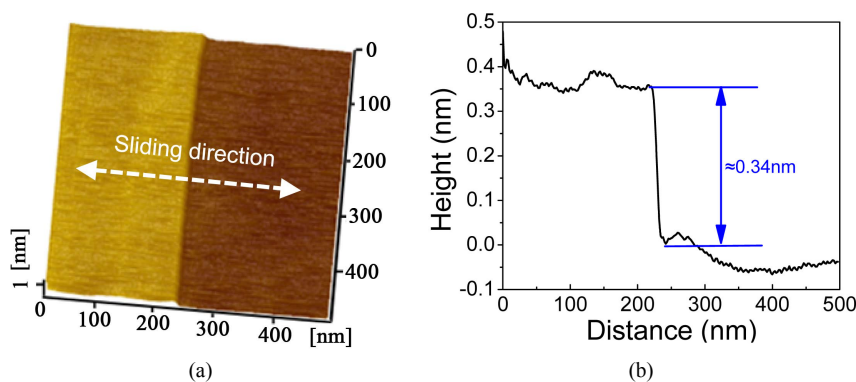
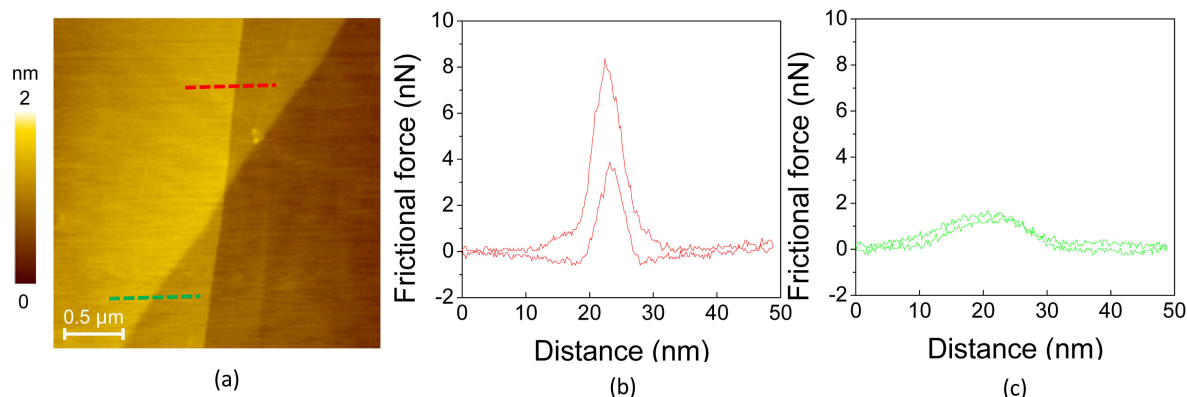


Figure 3. The structure of graphite atomic step. (a) Topography at graphite atomic step edge; (b) Sectional profile image at graphite atomic step edge

图 3. 石墨原子台阶结构。(a) 石墨原子台阶形貌图; (b) 石墨原子台阶截面轮廓图



**Figure 4.** Frictional force of monolayer graphite atomic step edge. (a) The morphology of monolayer graphite atomic step edge; (b) Frictional force of monolayer graphite atomic step edge at the red dotted line; (c) Frictional force of monolayer graphite atomic step edge at the green dotted line; Cycle number  $N = 20$ ; load  $F_n = 15$  nN; Scanning speed  $v = 5$  nm/s

**图 4.** 石墨单层原子台阶边缘摩擦力结果。(a) 石墨单层原子台阶边缘形貌；(b) 红色虚线处单层原子台阶边缘摩擦力；(c) 绿色虚线处单层原子台阶边缘摩擦力；循环次数  $N = 20$ ；载荷  $F_n = 15$  nN；扫描速度  $v = 5$  nm/s

台阶，但当针尖滑动过红色虚线处的单层原子台阶边缘处时摩擦力变化非常明显，而针尖滑动过绿色虚线处的单层原子台阶边缘时摩擦力变化较小。两处单层原子台阶边缘摩擦力的差异可能与原子台阶的结构有关。

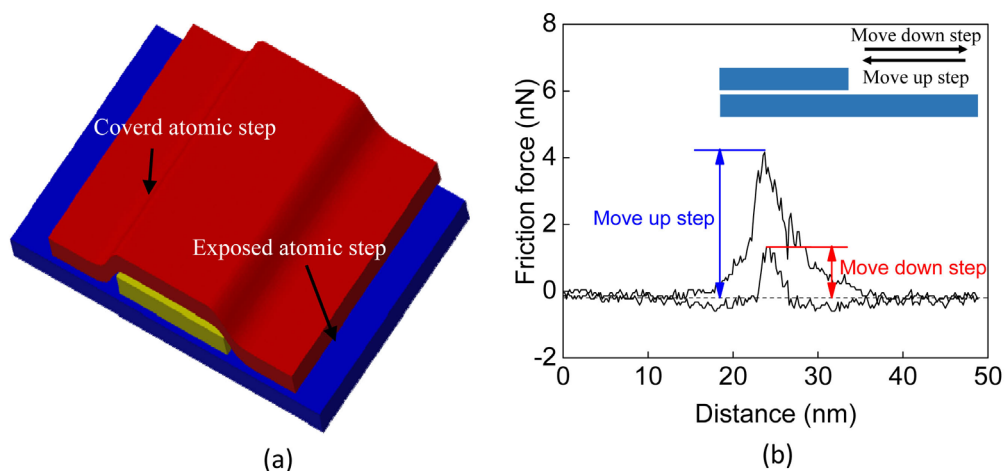
图 5 为石墨单层原子台阶边缘结构示意图和原子台阶边缘摩擦力结果分析。如图 5 所示，图 4(a)中红色虚线处单层原子台阶应为暴露的单层原子台阶，台阶处上一层与下一层为不同的石墨层，其主要是由石墨机械解理形成；其中图 4(b)中绿色虚线处单层原子台阶应为覆盖的单层原子台阶，台阶处上一层与下一层实际为同一石墨层，其是由石墨晶体的自然生长所形成。

摩擦测试时，针尖运动过程实际上是一个往复过程，其存在针尖向台阶上运动和向台阶下运动两个过程，且不同的针尖运动方向的摩擦力并不一致，这种差异可能与台阶边缘的形貌有关。针尖越过台阶向上运动时需要提供更大的侧向力，使针尖扭转变大，从而产生更大的摩擦力，而针尖向台阶下运动时则不需要。后续将两个过程的摩擦力结果分开讨论。针尖向台阶上运动时台阶边缘的摩擦力如图 5(b)中蓝色实线所示，针尖向台阶下运动时台阶边缘的摩擦力如图 5(b)中红色实线所示。

### 3.2. 环境气氛对暴露的石墨原子台阶边缘摩擦力的影响

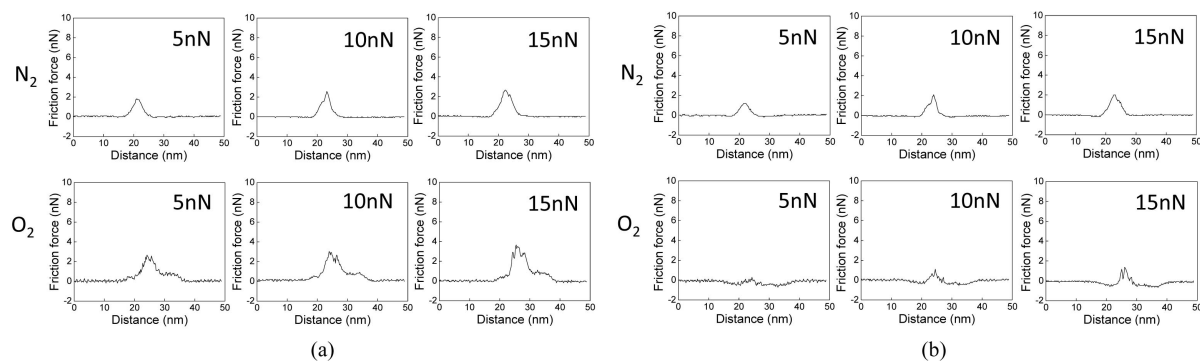
除台阶结构对石墨原子台阶边缘摩擦力有影响外，气氛环境也会对石墨原子台阶边缘摩擦力产生影响。图 6 为干燥氮气/干燥氧气下暴露的石墨原子台阶边缘摩擦力结果。从图中结果看出，无论针尖是向台阶上运动还是向台阶下运动，在氮气环境下石墨层间暴露的单层原子台阶边缘的摩擦力均变化明显，摩擦力随着载荷呈线性增长的趋势，且向台阶上运动时摩擦力大于向台阶下时的摩擦力。在氧气环境下石墨层间暴露的单层原子台阶边缘的摩擦力变化趋势与氮气环境下一致，但相同载荷下，氧气吸附于原子台阶无论是向台阶上运动还是向台阶下运动，台阶边缘的摩擦力均有所改变。

图 7 为干燥氮气/氧气下暴露的石墨单层原子台阶边缘的摩擦力随载荷变化的关系图。从图中可以看出，在针尖向台阶上运动时，氧气环境下暴露的石墨单层原子台阶的摩擦力大于氮气环境下的摩擦力，氧气吸附于石墨原子台阶边缘能够牵引针尖的运动；针尖向台阶下运动时，氧气环境下暴露的石墨单层原子台阶的摩擦力小于氮气环境下的摩擦力，氧气吸附于石墨原子台阶边缘阻碍了针尖的运动。表明气氛环境改变能对暴露的单层原子台阶边缘摩擦力产生影响，是由于暴露的石墨单层原子台阶边缘存在大量悬键[10]，氧气能够与其反应，吸附于原子台阶边缘，进而影响了台阶边缘摩擦力。



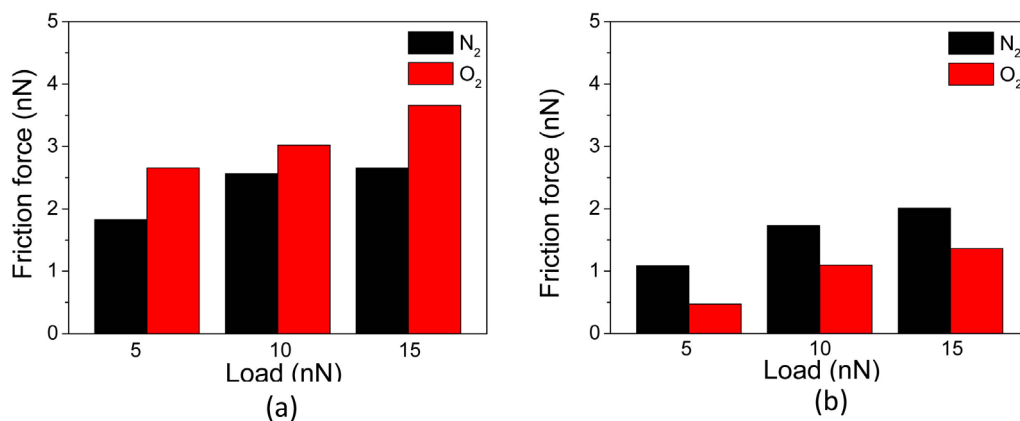
**Figure 5.** (a) Schematic diagram of graphite monolayer atomic step structure; (b) Analysis of frictional force of graphite monolayer atomic step

**图 5.** (a) 石墨单层原子台阶结构示意图; (b) 石墨原子台阶摩擦力分析



**Figure 6.** Results of frictional force of graphite exposed atomic step edges under dry nitrogen and dry oxygen. (a) Frictional force when moving up the step; (b) Frictional force when moving down the step

**图 6.** 干燥氮气\干燥氧气下石墨暴露的单层原子台阶边缘摩擦力结果。(a) 针尖向台阶下运动时的摩擦力; (b) 针尖向台阶上运动时的摩擦力



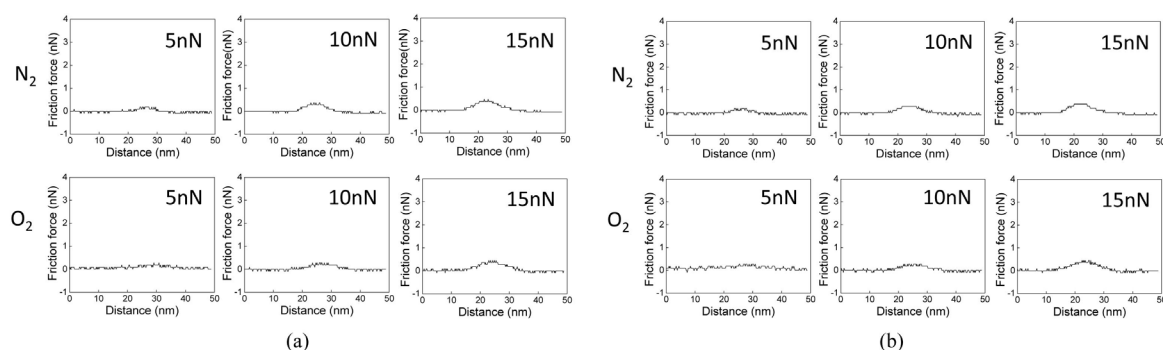
**Figure 7.** The relationship between frictional force and load of graphite exposed monolayer atomic step under dry nitrogen and dry oxygen. (a) The relationship between frictional force and load when moving up; (b) The relationship between frictional force and load when moving down

**图 7.** 干燥氮气\干燥氧气下石墨暴露的单层原子台阶边缘摩擦力与载荷的关系。(a) 针尖向台阶上运动时的摩擦力与载荷的关系; (b) 针尖向台阶下运动时的摩擦力与载荷的关系

### 3.3. 环境气氛对覆盖的石墨原子台阶边缘摩擦力的影响

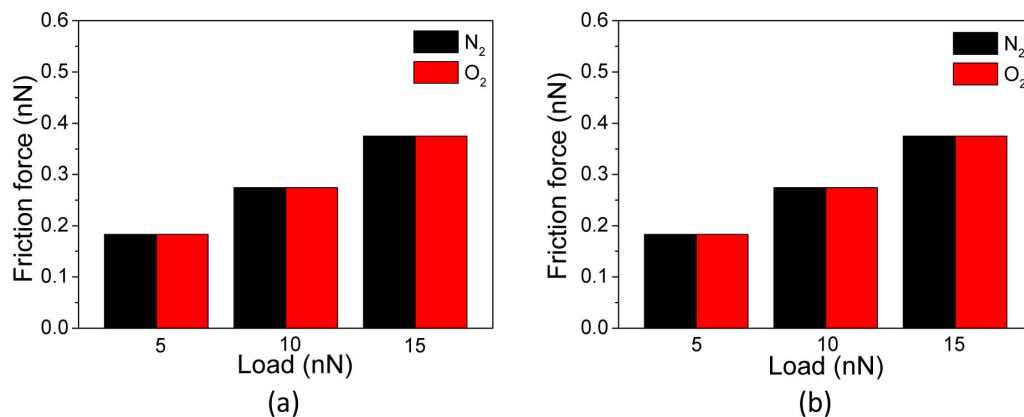
图 8 为干燥氮气和干燥氧气下覆盖的石墨原子台阶边缘摩擦力结果, 从图中结果看出, 在氮气环境下石墨层间覆盖的单层原子台阶边缘的摩擦力变化较小, 摩擦力虽同样随着载荷增加呈线性增长的趋势, 但向台阶上运动时的摩擦力与向台阶下的摩擦力几乎没有差异。在氧气环境下石墨层间覆盖的单层原子台阶边缘的摩擦力同样不受针尖运动方向的影响, 且在相同载荷下, 无论是向台阶上运动还是向台阶下运动, 氧气环境下原子台阶边缘的摩擦力与氮气环境下原子台阶边缘的摩擦力一致。

图 9 为干燥氮气/氧气下暴露的石墨单层原子台阶边缘的摩擦力随载荷变化的关系图。从图中可以看出, 无论针尖是向台阶上运动还是向台阶下运动, 气氛环境改变对覆盖的石墨单层原子台阶边缘的摩擦力均无影响。这是由于覆盖的原子台阶边缘不存在悬键, 无法与气体分子作用, 所以其摩擦力不受到环境气氛的影响。



**Figure 8.** Results of frictional force of graphite covered atomic step edges under dry nitrogen and dry oxygen. (a) Frictional force when moving up the step; (b) Frictional force when moving down the step

图 8. 干燥氮气/干燥氧气下石墨覆盖的单层原子台阶边缘摩擦力结果。(a) 针尖向台阶下运动时的摩擦力; (b) 针尖向台阶上运动时的摩擦力



**Figure 9.** The relationship between frictional force and load of graphite covered monolayer atomic step under dry nitrogen and dry oxygen. (a) The relationship between frictional force and load when moving up; (b) The relationship between frictional force and load when moving down

图 9. 干燥氮气/干燥氧气下石墨覆盖的单层原子台阶边缘摩擦力与载荷的关系。(a) 针尖向台阶上运动时的摩擦力与载荷的关系; (b) 针尖向台阶下运动时的摩擦力与载荷的关系

## 4. 结论与展望

石墨层间单层原子台阶存在两种不同的结构, 一种是暴露的单层原子台阶, 一种是覆盖的单层原子

台阶, 其台阶边缘表现出不同的摩擦行为。

环境气氛改变会对暴露的单层原子台阶边缘的摩擦力造成影响, 是由于暴露的原子台阶边缘存在大量悬键, 其能够与环境气体作用, 使其吸附于原子台阶边缘, 影响台阶边缘的摩擦力; 但覆盖的单层原子台阶边缘由于不存在悬键, 其摩擦力不受环境影响。

本文研究微观尺度下石墨原子台阶边缘的摩擦行为能够为纳米润滑材料(石墨,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  等)的使用提供理论指导。根据覆盖的原子台阶边缘摩擦力远小于暴露的原子台阶边缘, 可尝试在特定结构微纳器件覆盖石墨层, 用于微纳器件的防护。

基于本文的研究成果, 后续计划进一步深入探究石墨台阶边缘形貌和气体吸附对其摩擦力的作用机理。研究表明, 暴露的石墨原子台阶边缘是存在悬键, 气体可能与悬键作用吸附于台阶边缘, 从而对台阶边缘摩擦力产生影响。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金青年基金项目(51505391)和中央高校基本科研业务费理工类科技创新项目(2682016CX026)的支持。

## 参考文献

- [1] Clauss, F.J. (2012) *Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids*. Elsevier, Amsterdam.
- [2] Renevier, N.M., Hampshire, J., Fox, V.C., Witts, J., Allen, T. and Teer, D.G. (2001) Advantages of Using Self-Lubricating, Hard, Wear-Resistant  $\text{MoS}_2$ -Based Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **142**, 67-77. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01108-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01108-2)
- [3] Watanabe, S., Noshiro, J. and Miyake, S. (2004) Tribological Characteristics of  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  Solid Lubricating Multi-layer Films. *Surface and Coatings Technology*, **183**, 347-351. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.063>
- [4] Li, J.L. and Xiong, D.S. (2008) Tribological Properties of Nickel-Based Self-Lubricating Composite at Elevated Temperature and Counterface Material Selection. *Wear*, **265**, 533-539. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.09.005>
- [5] Liu, S.W., Wang, H.P., Xu, Q., Ma, T.B., Yu, G., Zhang, C. and Hu, Y.Z. (2017) Robust Microscale Superlubricity under High Contact Pressure Enabled by Graphene-Coated Microsphere. *Nature Communications*, **8**, 14029. <https://doi.org/10.1038/ncomms14029>
- [6] Wang, L.F., Ma, T.B., Hu, Y.Z., Zheng, Q., Wang, H. and Luo, J. (2014) Superlubricity of Two-Dimensional Fluoro-Graphene/ $\text{MoS}_2$  Heterostructure: A First-Principles Study. *Nanotechnology*, **25**, 385701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/38/385701>
- [7] Das, L., Aggarwal, M., Rajkumar, K., Aravindan, S. and Gupta, M. (2012) Tribological Properties of Magnesium Na-No-Alumina Composites under Nano-Graphite Lubrication. *Tribology Transactions*, **55**, 334-344. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.655438>
- [8] Pol, V.G., Pol, S.V. and Gedanken, A. (2008) Micro to Nano Conversion: A One-Step, Environmentally Friendly, Solid State, Bulk Fabrication of  $\text{WS}_2$  and  $\text{MoS}_2$  Nanoplates. *Crystal Growth and Design*, **8**, 1126-1132. <https://doi.org/10.1021/cg0700972>
- [9] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备, 功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2073-2086.
- [10] Ji, X., Banks, C.E., Xi, W., Wilkins, S.J. and Compton, R.G. (2006) Edge Plane Sites on Highly Ordered Pyrolytic Graphite as Templates for Making Palladium Nanowires via Electrochemical Decoration. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 22306-22309. <https://doi.org/10.1021/jp065776m>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)